



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202011037

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

黄星星, 张国珍, 张洪伟, 等. $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{GO}/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 光催化剂的制备及其对罗丹明 B 的降解性能[J]. 环境工程学报, 2021, 15(5): 1500-1508.

HUANG Xingxing, ZHANG Guozhen, ZHANG Hongwei, et al. Preparation of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{GO}/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ photocatalyst and its degradation performance for rhodamine B[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(5): 1500-1508.

$\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{GO}/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 光催化剂的制备及其对罗丹明 B 的降解性能

黄星星^{1,2}, 张国珍^{1,2}, 张洪伟^{1,2}, 龚方浩³, 周添红^{1,2,*}

1. 甘肃省黄河水环境重点实验室, 兰州 730070

2. 兰州交通大学环境与市政工程学院, 兰州 730070

3. 中南大学土木工程学院, 长沙 410012

第一作者: 黄星星(1996—), 女, 硕士研究生。研究方向: 水污染控制。E-mail: qianmoxingxing@163.com

*通信作者: 周添红(1984—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 水污染控制。E-mail: zhouth@163.com

摘要 以染料废水中的阳离子型染料罗丹明 B(RhB)为研究对象, 采用自蔓延燃烧法制备 MgFe_2O_4 光催化剂, 通过离子交换法制备了含 GO 的 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{GO}/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 磁性复合纳米光催化剂。分别采用 XRD、SEM、TEM 对制备的光催化剂形貌和结构进行了表征, 通过紫外-可见漫反射光谱对样品的吸光性能进行了测试; 在全波段辐射下, 考察了光催化剂种类、氧化石墨烯(GO)掺量、光催化剂用量、溶液 pH、温度对光催化降解 RhB 效果的影响。结果表明, 复合改性有助于提高 Ag_3PO_4 的光催化活性, 当石墨烯(GO)掺量为 10%, 光催化剂用量为 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、溶液 pH 为 5~10、RhB 初始浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 室温下全波段辐射处理, 在 15 min 内基本可实现对 RhB 的完全降解。

关键词 光催化降解; 罗丹明 B; 磷酸银; 光催化剂制备

印染废水的化学成分复杂、色度大、毒性高、可生化性差^[1-3], 已成为威胁国家水环境安全的重要因素之一^[4-5]。目前常用的印染废水处理有生物法、物理法和化学法^[3-5]。化学法对染料废水的脱色和提高 B/C 有较好的效果, 其中光催化氧化法能够有效的降解染料^[6-7]。

传统的半导体电极在净化废水、解决环境污染等方面有很好的效果^[7-9], 但可见光吸收性能差, 对利用太阳能催化降解污染物的应用造成了很大的限制。贵金属粒子由于其表面的等离子体共振效应而对可见光具有较好的吸收, 由此相继开发出等离子体型光催化剂, 如贵金属 Ag ^[10-17]、 Bi ^[18-19] 和 Pt ^[20] 等。磷酸银(Ag_3PO_4) 具有较好的可见光响应能力, 但其对污染物的降解效率低, 光生电子易与反应体系中溶解的 Ag^+ 反应生成 Ag^0 , 从而发生光腐蚀。氧化石墨烯(GO)的比表面积大, 吸附污染物效率较高, 导电性能较好, 能够有效地促进光生电子-空穴对的分离, 可提高催化活性^[21-23]。因此, 国内外学者将 Ag_3PO_4 和石墨烯进行复合改性^[24-25], 增大光催化剂的比表面积和提高

收稿日期: 2020-11-09; 录用日期: 2021-03-12

基金项目: 兰州交通大学天佑创新团队(TY 202005); 国家自然科学基金资助项目(51768031); 兰州交通大学青年基金资助项目(2019012)

光催化剂的导电性, 以增强光催化活性和稳定性^[26]。LIU 等^[27] 运用吡啶辅助-水热法将 Ag 和 Ag_3PO_4 合成复合材料 $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$, 在可见光照射下降解甲基橙, 降解效率高且甲基橙残留量低。陈晓娟^[28] 基于光生电子-空穴的迁移转化原理, 构筑系列 Ag_3PO_4 基复合光催化剂, 当 Ag_3PO_4 -GO 复合光催化剂中 GO 含量为 5% 时, 其光催化降解 2,4-DCP 的速率为 $0.060\ 0\ \text{min}^{-1}$ 。

本研究针对 Ag_3PO_4 光稳定性差且难回收的问题, 引入 MgFe_2O_4 磁性纳米材料, 赋予光催化剂磁性, 从而提高光催化剂的回收率。采用溶胶凝胶法制备了 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{GO}/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 复合光催化剂, 并对催化剂构型和可见光吸收性能进行了分析和表征; 详细考察了不同实验条件对光催化降解 RhB 效果的影响, 且评估了复合光催化剂的稳定性。

1 材料与方法

1.1 材料

柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$)、九水合硝酸铁 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、聚乙二醇 200(PEG 200)、六水合硝酸镁 ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硝酸银 (AgNO_3)、磷酸二氢钠 (Na_2HPO_4) 购自国药集团化学试剂有限公司, 氨溶液 ($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) 购自国药集团化学试剂有限公司, 无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、罗丹明 B(RhB) 购自西龙化工有限公司, 相关试剂均为分析纯, 无需进一步纯化可直接使用。本实验中待降解染料废水为罗丹明 B 模拟废水。

1.2 光催化剂制备

1) MgFe_2O_4 样品制备。将 18.912 6 g 柠檬酸固体溶于 180 mL 去离子水, 再加入 32.32 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、19 g 聚乙二醇 200、10.256 4 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 搅拌均匀。逐滴加入用 25% 的氨水, 调节 pH 至 6.7, 搅拌 15 h 后置于电热恒温鼓风干燥箱中 $105\ ^\circ\text{C}$ 下烘干 15 h。烘干后的样品加入无水乙醇引燃, 灼烧 4 h 后研磨成粉末状。研磨后的样品在轨道箱式炉中以 $5\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升至 $600\ ^\circ\text{C}$ 灼烧 2 h。

2) $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{GO}/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 光催化剂制备。将 5.1 g AgNO_3 溶于 180 mL 的去离子水中, 加入氧化石墨烯, 超声 1 h, 在室温下搅拌下, 再滴加氨水至沉淀刚好溶解为止。取出溶液, 加入已经制备好的 MgFe_2O_4 样品 0.059 g, 用锡箔纸将其密封, 再超声 1 h 后取出搅拌, 逐滴滴加配置好的 Na_2HPO_4 溶液。滴定完毕后放入超声波仪中超声 10 min, 用去离子水将产物洗涤几次, 经离心后在烘箱中干燥。烘干之后, 取出研磨, 得到 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{GO}/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 光催化剂。

1.3 分析方法

采用日本理学公司的 Rigaku D/max2400/PC 型 XRD 衍射仪对光催化剂的晶体结构进行表征, 辐射源为 Cu-K α , 扫描速度为 $5^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 扫描范围为 $5^\circ\sim 90^\circ$ 。采用日本日立公司的 JSM-6701F 型冷场发射扫描电镜 (FE-SEM) 和美国 Philips-FEI 公司的 Tecnai-G2-F30 型高分辨透射电镜 (TEM) 对光催化剂的微观形貌和颗粒尺寸进行表征。采用美国珀金埃尔默公司的 Perkinelmer Lambda 950 型 UV/Vis/NIR 双光束分光光度计测定合成催化剂的紫外-可见漫反射光谱 (UV-vis DRS)。采用美国 Lake Shore 公司的 LAKESHORE-7304 型振动样品磁强计 (VSM) 分析催化剂的磁性能。

1.4 光催化活性测试

如图 1 所示, 光催化剂活性的测试在自制具有冷却系统的玻璃反应器中进行, 通过在反应器中光催化降解 RhB ($10\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 进行评价。具体过程如下: 将 $100\ \text{mL}$ RhB ($10\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 溶液和 $20\ \text{mg}$ 光催化剂样品置于反应装置中, 避光搅拌 30 min 达到吸附-脱附平衡。调整液面与光源距离为 $15\ \text{cm}$, 在恒温搅拌下, 打开光源 (300 W 氙灯光源, 通过滤光片提供 $400\sim 780\ \text{nm}$ 可见光), 每隔一定时间间隔吸取 $1\ \text{mL}$ 样品, 将样品通过 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤器过滤进行分析, 用紫外可见分光光度计测定滤液的吸光度, 利用 RhB 的去除率以评价光催化剂降解有机污染物的光催化活性。

2 结果与讨论

2.1 光催化剂的基本性质

1) XRD 表征。MgFe₂O₄、Ag₃PO₄/MgFe₂O₄ 和 10% Ag₃PO₄/GO/MgFe₂O₄ 的 XRD 图谱如图 2 所示。在 MgFe₂O₄ 对应的 XRD 图谱上出现了 8 个衍射峰，其位置符合 MgFe₂O₄ 的标准 PDF 卡片 (JCPDS 19-0629)，表明该样品主要成分是 MgFe₂O₄。对于 10% Ag₃PO₄/GO/MgFe₂O₄ 样品来说，MgFe₂O₄ 衍射峰强度较低，这可能是由于氧化石墨烯低掺量比所致。此外，其 XRD 图谱中还出现了 10 个新衍射峰，衍射角 2θ 分别为 20.91°、29.74°、33.34°、36.63°、47.87°、52.77°、55.11°、57.38°、61.75°、72.02°，其分别与 Ag₃PO₄ 的 (110)、(200)、(210)、(211)、(310)、(222)、(320)、(321)、(400)、(421) 晶面 (JCPDS 06-0505) 对应，这表明 10% Ag₃PO₄/GO/MgFe₂O₄ 样品中含有 MgFe₂O₄ 和 Ag₃PO₄。同时，可能在水热作用影响下，掺混的 GO 表面含氧官能团被还原，故在 10% Ag₃PO₄/GO/MgFe₂O₄ 样品的图谱中，GO 的 (001) 晶面衍射峰消失^[29]。

2) SEM、TEM 表征。Ag₃PO₄、MgFe₂O₄、Ag₃PO₄/MgFe₂O₄ 和 10% Ag₃PO₄/GO/MgFe₂O₄ 光催化剂的微观形貌如图 3 所示。图 3(a) 显示的 Ag₃PO₄ 呈规则的立方体结构，粒径为 4~5 μm。图 3(b) 中为自蔓延燃烧法制备的 MgFe₂O₄ 样品的表面形貌，由具有不规则形态的颗粒组成，粒径为 50~150 nm。图 3(c) 为合成的 Ag₃PO₄/MgFe₂O₄ 光催化剂的表面形态，可以看出，MgFe₂O₄ 颗粒已成功负载到 Ag₃PO₄ 上，而且分散均匀，粒径约为 2~3 μm^[30]。同时，Ag₃PO₄/MgFe₂O₄ 光催化剂的粒径小于 Ag₃PO₄，这说明 MgFe₂O₄ 的加入可以改变 Ag₃PO₄ 颗粒的形成与生长^[31]。图 3(d) 为 10% Ag₃PO₄/GO/MgFe₂O₄ 光催化剂的表面形貌，呈不规则球形团聚体，粒径为 1 μm 左右。此外，由于 Ag₃PO₄ 颗粒的生长和团聚受 GO 的结构空间抑制，使复合光催化剂的尺寸变小^[32]。通过对磁性复合催化剂进行 TEM 表征 (图 3(e)) 发现，MgFe₂O₄ 纳米粒子和 Ag₃PO₄ 微粒均匀分散 GO 薄片的表面。为了进一步确认 Ag₃PO₄ 与 MgFe₂O₄ 的复合，对合成的磁性光催化剂进行了 HR-TEM 分析 (图 3(f))。结果表明，在光催化剂表面存在 0.268 nm 和 0.254 nm 不同的晶格条纹，分别对应于 Ag₃PO₄ 立方体结构的 (210) 晶面^[33] 和尖晶石型 MgFe₂O₄ 纳米粒子 (311) 晶面^[34]。

3) UV-vis 分析。图 4(a) 为 Ag₃PO₄、MgFe₂O₄、Ag₃PO₄/MgFe₂O₄ 和 10% Ag₃PO₄/GO/MgFe₂O₄ 光催化剂的 UV-vis DRS 测试光谱图。由图 4(a) 可见，Ag₃PO₄/GO/MgFe₂O₄ 磁性光催化剂对可见光有较好的吸收，具有较好的响应性，进而可改善可见光的利用率，有利于提高光催化剂的光催化性能。利用 Kubelka-Munk 方程^[35] 对光催化剂的禁带宽度进行估算 (图 4(b))，估算结果得出，Ag₃PO₄、MgFe₂O₄、Ag₃PO₄/MgFe₂O₄ 和 10% Ag₃PO₄/GO/MgFe₂O₄ 的 E_g 分别为 2.39、2.01、2.30 和 1.66 eV。上

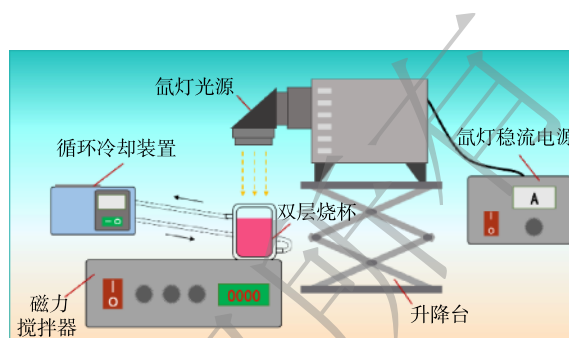


图 1 可见光催化降解装置示意图

Fig. 1 Analog installation on visible-light-driven photocatalytic degradation experiment

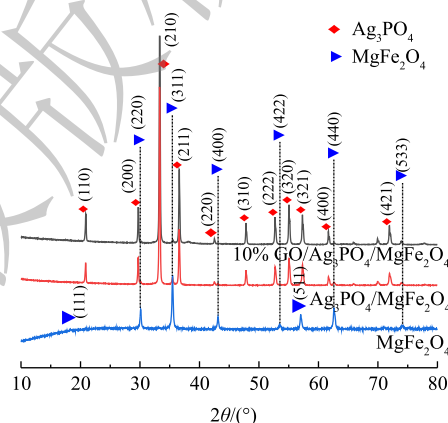


图 2 MgFe₂O₄、Ag₃PO₄/MgFe₂O₄ 和 10% Ag₃PO₄/GO/MgFe₂O₄ 样品的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of MgFe₂O₄、Ag₃PO₄/MgFe₂O₄ and 10% Ag₃PO₄/GO/MgFe₂O₄

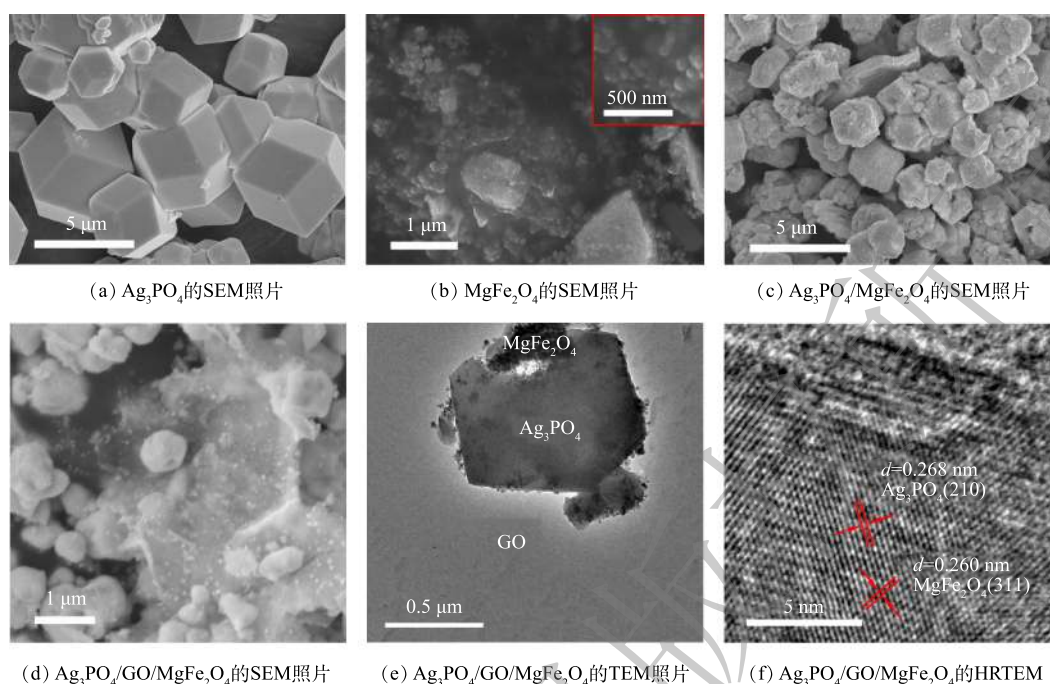


图 3 光催化剂的 SEM、TEM 和 HRTEM 分析
Fig. 3 SEM, TEM and HRTEM images of photocatalyst.

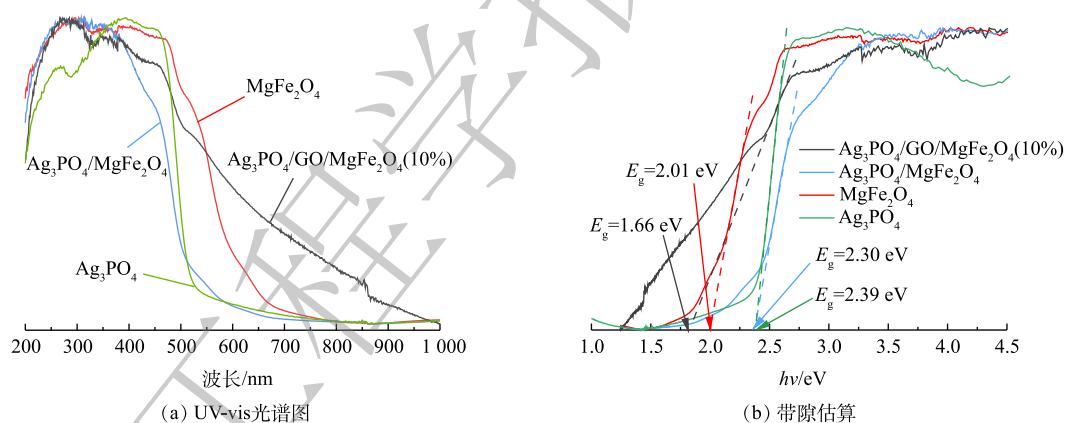


图 4 光催化剂的 UV-vis 光谱图

Fig. 4 UV-vis DRS of the pure Ag_3PO_4 , the pure MgFe_2O_4 , the $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ and $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{GO}/\text{MgFe}_2\text{O}_4(10\%)$ composites. 结果表明, 磁性复合光催化剂的禁带宽度小于 Ag_3PO_4 。

2.2 光催化降解实验

1) 不同光催化剂对 RhB 去除率的影响。图 5 为 Ag_3PO_4 、 MgFe_2O_4 、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 和 $2.5\%\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{GO}/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 光催化剂的光催化活性的测定结果。由图 5 可以看出, MgFe_2O_4 的光催化活性最低, 在光照 30 min 后对 RhB 的降解率为 4.1%。要是因为生成的光生电子-空穴易重组, 分离效率低, 难以有效地降解污染物。当光照时间为 30 min 时, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 的降解效率大于 Ag_3PO_4 , 表明 Ag_3PO_4 和 MgFe_2O_4 的复合增强了光催化活性。当 GO 掺量为 2.5% 时, RhB 的降解率达到 93.4%, 说明 GO 的掺杂增加了光催化剂的活性。

2) 不同氧化石墨烯比例对 RhB 去除率的影响。光催化剂投量为 $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 不同 GO 掺量对光催化降解 RhB 的影响如图 6 所示。随着 GO 掺量的增加, 降解效率呈先下降后上升的变化规

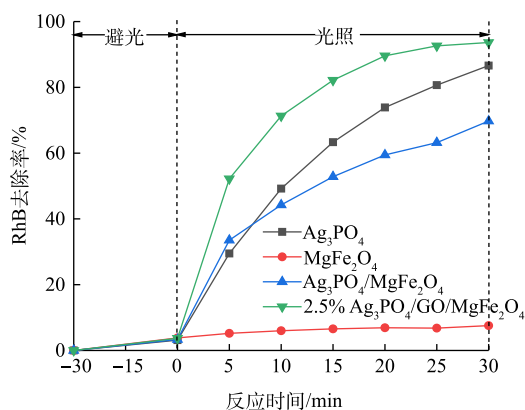


图5 不同光催化剂对RhB降解效果的影响

Fig. 5 Degradation of RhB with different photocatalysts

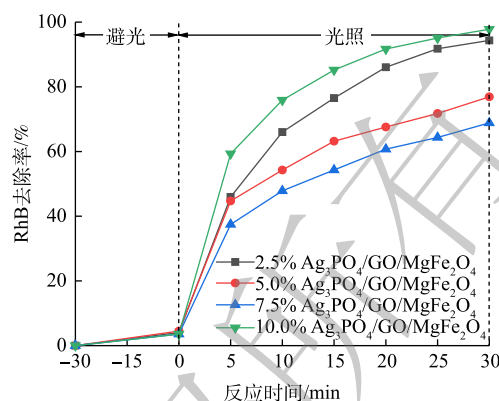


图6 不同氧化石墨烯比例对RhB降解效果的影响

Fig. 6 Degradation of RhB at different proportion of GO

律。GO 掺量为 10% 时, 30 min 内 RhB 的降解效率为 97.7%, 远远优于 GO 质量分数为 2.5%、5%、7.5% 的光催化剂。由图 6 可以看出, 在光催化剂 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 的基础上负载质量分数为 10% 的氧化石墨烯时, 增加了光催化剂的比表面积, 促进了光生电子与空穴的分离, 进而提高了光催化剂的催化活性。

3) 不同光催化剂用量对 RhB 去除率的影响。在 GO 掺杂比率为 10%, 300 W 氙灯全波段辐射条件下, 不同光催化剂用量对催化降解 RhB 的影响结果如图 7 所示。由图 7 可知, 光催化剂投量为 30 mg 的 RhB 降解率明显好于投量为 10 mg 和 20 mg 时的 RhB 降解率。这表明在一定的投量范围内, 更多的光催化剂投量可以增加 RhB 的降解率, 其原因是增加催化剂投量可以增加反应体系中光催化剂的有效活性位点。但是, 投入过量的光催化剂会增大光催化剂的回收难度, 而且过多的光催化剂会阻碍光在溶液中的透过率, 造成不必要的能耗损失。

4) 不同 pH 对 RhB 去除率的影响。溶液的 pH 会影响光催化剂表面和反应中间产物的电荷状态, 降低光催化剂对光线的吸收, 从而影响光催化剂的活性和表面活性物种的生成速率^[36]。由图 8 可知, 当 10% $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{GO}/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 投加量为 30 mg 时, 不同 pH 对光催化降解 RhB 的影响不大, 当 pH 在 5~10 时, 光催化剂均可保证较高的光催化活性。因此, 可以推测, 在光催化降解过程中, pH 并不是影响复合光催化剂 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{GO}/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 在可见光下降解 RhB 的主要因素, 反应过程中活性物种的生成及降解污染物的相关反应基本不受 pH 的影响。

5) 不同反应水温对 RhB 去除率的影响。反应水温会影响光催化体系中活性物种与污染物之间

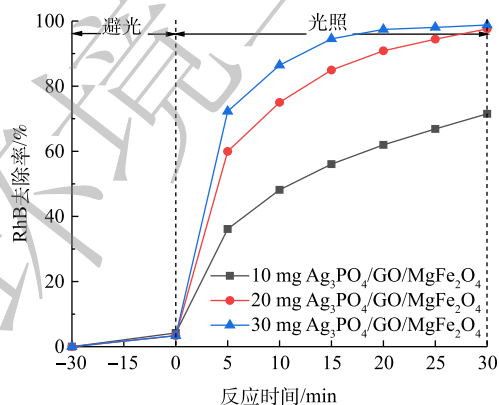


图7 不同催化剂用量对RhB降解效果的影响

Fig. 7 Degradation of RhB at different catalyst amounts

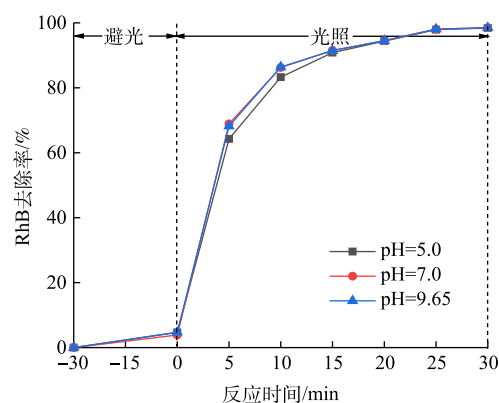


图8 不同pH对RhB降解效果的影响

Fig. 8 Degradation of RhB at different pHs

碰撞的剧烈程度, 从而影响 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{GO}/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 光催化体系对 RhB 的降解效果^[37]。光催化剂的投加量为 30 mg, 溶液 pH 为 5, 不同反应水温对 RhB 降解率的影响如图 9 所示。 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{GO}/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 光催化体系反应水温为 15、35 和 45 °C 时对 RhB 的去除率分别为 99.05%、99.24%、98.08%。其原因是随着反应水温的提高, 反应体系中活性物种分子数量增加, 污染物与活性物种之间的有效碰撞概率增加, 导致反应速度加快; 同时, 随着反应水温的提高, 光催化剂表面对 RhB 的吸附量也略有下降, 从而导致反应水温变化对光催化体系中污染物去除率的变化影响不大。

2.3 光催化剂磁性能测定

图10为 MgFe_2O_4 和 15.0% $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{GO}/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 的磁性能测定结果。光催化剂的磁矩分别为 $19.3 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $2.4 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 。 Ag_3PO_4 负载 MgFe_2O_4 后有一定的磁性, 在光催化反应结束后, 可通过外加磁力对光催化剂分离回收, 使得合成的 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{GO}/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 光催化剂不仅有很好的光催化活性, 而且很容易进行分离回收利用, 进而避免了二次污染。

2.4 光催化剂稳定性

为了考察光催化剂的再生性能, 对制备的 Ag_3PO_4 与 10% $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{GO}/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 光催化剂进行稳定性评价。图 11 为在相同反应条件下 2 种光催化剂重复循环降解 4 次的曲线。由图 11 可见, Ag_3PO_4 光催化剂在使用 4 次后, 对 RhB 的催化降解性能逐渐降低, 稳定性明显劣于 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{GO}/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 光催化剂。 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{GO}/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 光催化剂在循环使用 4 次后, 30 min 内对 RhB 的降解率仍能达到 95% 以上, 说明该磁性复合光催化剂在多次使用后能保持相似的活性, 具有很好的稳定性。

3 结论

1) 通过在 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 表面负载氧化石墨烯, 大大增加了光催化剂的比表面积, 促进了电子-空穴对 ($e^- \cdot h^+$) 的分离, 进一步提高了 Ag_3PO_4 光催化活性和光催化稳定性, 并抑制了 Ag_3PO_4 的光腐蚀。

2) 当石墨烯掺杂量为 10%、光催化剂投加量为 30 mg、pH 为 5~10、300 W 氙灯全波段辐射条

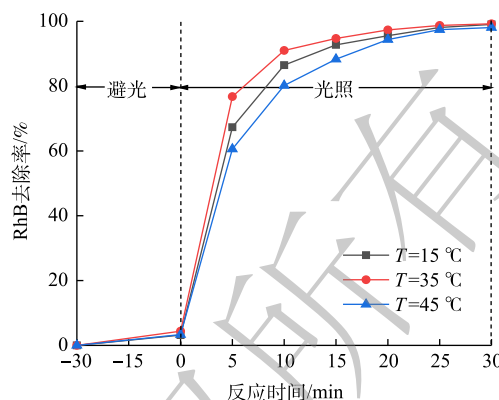


图 9 不同温度对 RhB 降解效果的影响

Fig. 9 Degradation of RhB at different temperatures

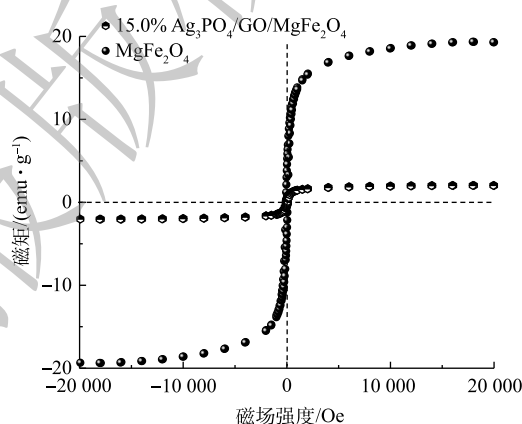


图 10 复合光催化剂磁性能测定

Fig. 10 M-H loop of MgFe_2O_4 and $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{GO}/\text{MgFe}_2\text{O}_4$

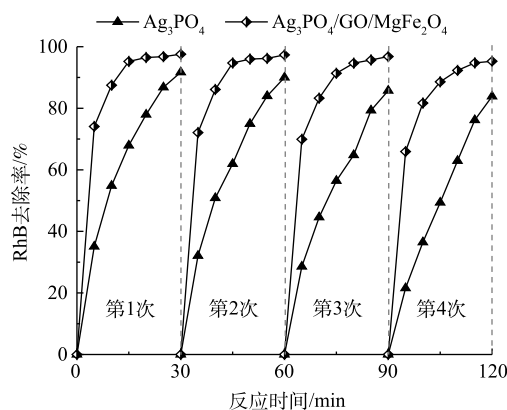


图 11 Ag_3PO_4 与 10% $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{GO}/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 的循环使用降解曲线

Fig. 11 Stability test of the Ag_3PO_4 and 10% $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{GO}/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ composites

件下,即可在30 min内基本实现RhB($10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的完全降解;与单一 Ag_3PO_4 相比, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{GO}/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 复合光催化剂的光催化性能显著提高。

3) 实验制备的 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{GO}/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 复合光催化剂对RhB的光催化降解遵循异质结能带理论,具有良好的可回收性和稳定性,重复利用4次后,催化性能仍能达到95%以上。

参 考 文 献

- [1] ŞOLPAN D, GÜVEN O. Decoloration and degradation of some textile dyes by gamma irradiation[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2002, 65(4/5): 549-558.
- [2] 戴日成,张统,郭茜,等. 印染废水水质特征及处理技术综述[J]. *给水排水*, 2000, 26(10): 33-37.
- [3] 张宇峰,滕洁,张雪英,等. 印染废水处理技术的研究进展[J]. *工业水处理*, 2003, 23(4): 23-27.
- [4] ZHOU Q. Chemical pollution and transport of organic dyes in water-soil-crop systems of the chinese coast[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2001, 66(6): 784-793.
- [5] 任南琪,周显娇,郭婉茜,等. 染料废水处理技术研究进展[J]. *化工学报*, 2013, 64(1): 84-94.
- [6] 冯氏云,全凤,胡芸,等. $\{001\}$ 面 TiO_2 光催化降解罗丹明B的研究[J]. *水处理技术*, 2013, 39(6): 49-52.
- [7] 魏宏斌,李田. 水中有机污染物的光催化氧化[J]. *环境科学进展*, 1994, 2(3): 50-57.
- [8] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37-38.
- [9] FOX M A, DULAY M T. Heterogeneous photocatalysis[J]. *Chemical Reviews*, 1993, 93(1): 341-357.
- [10] CHENG Z P, CHU X Z, SHENG Z H, et al. Synthesis of quasi-spherical AgBr microcrystal via a simple ion-exchange route[J]. *Materials Letters*, 2016, 168: 99-102.
- [11] 蔡维维,李蛟,何静,等. 磷酸银纳米结构的调控及其光催化性能研究[J]. *无机材料学报*, 2017, 32(3): 263-268.
- [12] WANG P F, TANG H, AO Y H, et al. In-situ growth of Ag_3VO_4 nanoparticles onto BiOCl nanosheet to form a heterojunction photocatalyst with enhanced performance under visible light irradiation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 688: 1-7.
- [13] ZHU T T, SONG Y H, JI H Y, et al. Synthesis of g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ composites with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 271: 96-105.
- [14] LI J D, FANG W, YU C L, et al. Ag-based semiconductor photocatalysts in environmental purification[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 358: 46-56.
- [15] WANG P, HUANG B B, ZHANG Q Q, et al. Highly efficient visible light plasmonic photocatalyst $\text{Ag}@ \text{Ag}(\text{Br}, \text{I})$ [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2010, 16(33): 10042-10047.
- [16] ZHU M S, CHEN P L, LIU M H. Visible- light- driven $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ -based plasmonic photocatalysts: Enhanced photocatalytic performance by hybridization with graphene oxide[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2013, 58(1): 84-91.
- [17] KUAI L, GENG B Y, CHEN X T, et al. Facile subsequently light- induced route to highly efficient and stable sunlight-driven $\text{Ag}-\text{AgBr}$ plasmonic photocatalyst[J]. *Langmuir*, 2010, 26(24): 18723-18727.
- [18] HU S P, XU C Y, WANG W S, et al. Synthesis of Bi_2WO_6 hierarchical structures constructed by porous nanoplates and their associated photocatalytic properties under visible light irradiation[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(8): 11689-11698.
- [19] CAO D D, WANG Q Y, WU Y, et al. Solvothermal synthesis and enhanced photocatalytic hydrogen production of $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ co-sensitized TiO_2 nanotube arrays[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 250: 117132.
- [20] QU Y Q, CHENG R, SU Q, et al. Plasmonic enhancements of photocatalytic activity of Pt/n-Si/Ag photodiodes using Au/Ag

- core/shell nanorods[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(42): 16730-16733.
- [21] 余长林, 魏龙福, 李家德, 等. $\text{GO}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 复合光催化剂的制备, 表征及光催化性能[J]. *物理化学学报*, 2015, 31(10): 1932-1938.
- [22] MIAO X L, YUE X Y, SHEN X P, et al. Nitrogen-doped carbon dot-modified $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{GO}$ photocatalyst with excellent visible-light-driven photocatalytic performance and mechanism insight[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8(2): 632-641.
- [23] GUEX L, SACCHI B, PEUVOT K, et al. Experimental review: Chemical reduction of graphene oxide (GO) to reduced graphene oxide (rGO) by aqueous chemistry[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(27): 9562-9571.
- [24] CHEN W Y, NIU X J, WANG J. A photocatalyst of graphene oxide (GO)/ Ag_3PO_4 with excellent photocatalytic activity over decabromodiphenyl ether (BDE-209) under visible light irradiation[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2018, 356: 304-311.
- [25] WANG P Q, CHEN T, YU B Y, et al. Tollen's-assisted preparation of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{GO}$ photocatalyst with enhanced photocatalytic activity and stability[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 62: 267-274.
- [26] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [27] LIU Y P, FANG L, LU H D, et al. One-pot pyridine-assisted synthesis of visible-light-driven photocatalyst $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 115: 245-252.
- [28] 陈晓娟. 磷酸银基复合光催化剂的构筑及其对水中有机污染物降解性能研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2016.
- [29] 汤隽祎, 王宏杰, 赵子龙, 等. 还原氧化石墨烯/磷酸银光催化剂制备及其对卡马西平的降解[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(6): 1314-1321.
- [30] CHEN F, YANG Q, LI X M, et al. Hierarchical assembly of graphene-bridged $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ag}/\text{BiVO}_4$ (040) Z-scheme photocatalyst: An efficient, sustainable and heterogeneous catalyst with enhanced visible-light photoactivity towards tetracycline degradation under visible light irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 200: 330-342.
- [31] 周添红. 马铃薯淀粉加工废水资源化及尾水可见光催化深度净化研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2018.
- [32] YANG X F, CUI H Y, LI Y, et al. Fabrication of Ag_3PO_4 -graphene composites with highly efficient and stable visible light photocatalytic performance[J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3(3): 363-369.
- [33] ZHENG W, YANG W L, HE G W, et al. Facile synthesis of extremely small Ag_3PO_4 nanoparticles on hierarchical hollow silica sphere (HHSS) for the enhanced visible-light photocatalytic property and stability[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 571: 1-8.
- [34] LIU W F, GAO R Z, YIN Y H, et al. 3D hierarchical porous N-doped carbon nanosheets/ MgFe_2O_4 composite as anode material with excellent cycling stability and rate performance[J]. *Scripta Materialia*, 2020, 189: 36-41.
- [35] MUNK K. The Kubelka-Munk theory of reflectance, zeit[J]. *Zeitschrift fuer Technische Physik*, 1931(12): 593.
- [36] 孙梅香, 刘会应, 刘松, 等. 光电-Fenton体系中羟基自由基生成影响因素分析[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(6): 3391-3398.
- [37] 汤隽祎. 石墨烯基催化剂制备及其光催化处理卡马西平的研究[D]. 深圳: 哈尔滨工业大学(深圳), 2019.

(责任编辑: 曲娜)

Preparation of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{GO}/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ photocatalyst and its degradation performance for rhodamine B

HUANG Xingxing^{1,2}, ZHANG Guozhen^{1,2}, ZHANG Hongwei^{1,2}, GONG Fanghao³, ZHOU Tianhong^{1,2*}

1. Key Laboratory of Yellow River Water Environment in Gansu Province, Lanzhou 730070, China

2. School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China

3. School of Civil Engineering, Central South University, Changsha 410012, China

*Corresponding author, E-mail: zhoutianhong@mail.lzjtu.cn

Abstract In this study, rhodamine B (RhB), a cationic dye in dye wastewater, was taken as the research object, MgFe_2O_4 catalyst was prepared by self-propagating combustion method, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{GO}/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ magnetic composite catalyst containing GO was prepared by ion exchange method. The morphology and structure of the prepared photocatalyst were characterized by XRD, SEM, TEM, and the absorbance of the sample was tested by UV-vis diffuse reflectance spectroscopy. The effects of catalyst type, graphene oxide (GO) content, catalyst amount, solution pH and temperature on the photocatalytic degradation of RhB were investigated under the full-band radiation. The results showed that the composite modification was conducive to the improvement of the photocatalytic activity of Ag_3PO_4 . When the graphene (GO) doping content was 10%, the catalyst amount was $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, the solution pH was 5~10, the initial concentration of RhB was $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, and the whole-band radiation treatment at room temperature could basically achieve the complete degradation of RhB within 15 min.

Keywords photo-catalyst degradation; rhodamine B; Ag_3PO_4 ; catalyst preparation